

ОТЗЫВ

официального оппонента Беренгартена Михаила Георгиевича
на диссертационную работу Ряшко Андрея Ивановича «Разработка
ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из
фосфоритов Коксу», представленную на соискание учёной степени кандидата
технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических
веществ, и автореферат диссертации

Производство минеральных удобрений было и остается одной из основных отраслей химической промышленности, в значительной степени определяющих уровень экономического развития. В условиях нарастающего дефицита природных ресурсов при одновременном выполнении требований по снижению негативного воздействия на окружающую среду, возникает необходимость разработки технологий по использованию более дешевого, иногда низкосортного природного сырья на основе новых более эффективных технологий.

Современные технологии концентрированных фосфорных и сложных фосфорсодержащих удобрений предусматривают использование экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Ресурсы высококачественного фосфатного сырья для получения экстракционной фосфорной кислоты постепенно уменьшаются и возникает необходимость переработки доступных ресурсов.

На территории Евразийского Экономического Союза второй по значимости базой фосфатного сырья является фосфоритоносный бассейн Каратау (Казахстан). Невысокое качество фосфоритов Каратау и несовершенство технологий их переработки в ЭФК сдерживает использование данного сырья на предприятиях, располагающихся в южных областях России и на территории Казахстана. Переработка фосфатного сырья, особенно низкосортного, неизбежно приводит к увеличению количества крупнотоннажных отходов фосфогипса и фосфополугидрата.

Одним из возможных перспективных направлений развития отрасли является разработка и внедрение двухстадийных способов получения ЭФК, которые позволяют повысить степень использования фосфатного сырья, увеличить содержание P_2O_5 в продукционной ЭФК и понизить содержание технологических примесей в фосфогипсе и фосфополугидрате. Такой способ позволяет одновременно с повышением уровня извлечения фосфора из фосфоритов и снижением количества отходов получать качественные побочные продукты, востребованные в промышленности строительных материалов. Двухстадийные способы уже зарекомендовали себя применительно к переработке средне- и высокосортного фосфатного сырья ($> 29\% P_2O_5$), однако применительно к низкосортному сырью данный вопрос является недостаточно изученным, что определяет **актуальность** диссертационной работы.

Целью работы Ряшко А.И. являлась разработка физико-химических основ и технологического режима получения экстракционной фосфорной кислоты путем переработки интенсивным дигидратно-полугидратным способом низкосортных фосфоритов месторождения Коксу (Каратау, Казахстан) с одновременным получением качественного гипсового вяжущего на основе α -полугидрата сульфата кальция.

Для достижения поставленной цели автором решались следующие **задачи**:

- обосновать возможность осуществления и экспериментально изучить высокотемпературный дигидратный процесс получения экстракционной фосфорной кислот с содержанием $\sim 30\% P_2O_5$;
- исследовать процесс перекристаллизации дигидрата в полугидрат сульфата кальция;
- определить оптимальные технологические условия проведения двухстадийного процесса;
- изучить свойства полученного фосфополугидрата кальция;

- разработать технические решения по аппаратурному оформлению основных стадий двухстадийного дигидратно-полугидратного процесса экстракционной фосфорной кислоты с одновременным получением гипсового вяжущего.

Научная новизна работы и полученных результатов состоит:

- в физико-химическом обосновании осуществления высокотемпературного дигидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты с содержанием 28-30 % по P_2O_5 из рядовых фосфоритов Коксу;

- в получении экспериментальных данных по кинетике перекристаллизации дигидрата в полугидрат сульфата кальция при 86-94 °С в сернофосфорнокислых растворах, содержащих 24-31% P_2O_5 и 7-9% SO_3 ;

- в установлении факта об отсутствии фазового перехода полугидрата сульфата кальция в ангидрит и в установлении жидкофазного механизма перекристаллизации в данных условиях;

- в разработке математической модели процесса перекристаллизации дигидрата в полугидрат сульфата кальция;

- в определении оптимальных условий осуществления двухстадийного процесса переработки фосфоритов Коксу.

Практическая значимость работы состоит:

- в разработке и апробации в непрерывном режиме нового интенсивного двухстадийного дигидратно-полугидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты с высокой степенью использования фосфатного сырья (более 98%);

- в обосновании возможности использовать, благодаря низкому содержанию примесей, фосфополугидрат, являющийся побочным продуктом процесса, для получения квалифицированного гипсового вяжущего на основе $\alpha-CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), четырех глав, в которых описаны результаты экспериментальных исследований (главы 2-5), главы 6, описывающей результаты разработки технологической схемы производства экстракционной фосфорной кислоты дигидратно-полугидратным методом, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 175 библиографических источников, приложений. Общий объем диссертации составляет 147 страниц.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, определены его цель и подлежащие решению задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит литературный обзор, в котором рассматриваются современное состояние фосфатно-сырьевой базы ЕАЭС, проводится анализ развития производства ЭФК в настоящее время и перспективные направления совершенствования технологий фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау, дан анализ физико-химических условий осуществления интенсивного дигидратно-полугидратного процесса, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приводится теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможности проведения высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием 28,5-30,3% P_2O_5 из рядового фосфатного сырья Коксу. Вопреки устоявшемуся мнению показана реальная кристаллизация $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в фосфорнокислых растворах, содержащих 28,5-30,3% P_2O_5 , при температурах выше 90°C. Кристаллизация дигидрата сульфата кальция подтверждена результатами ИК-спектроскопии, рентгенофазовым и химическим анализами, электронной микроскопией. На основе полученных экспериментальных данных был обоснован выбор технологических условий осуществления дигидратной стадии двухстадийного процесса.

В третьей главе представлены результаты исследования процесса перекристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 86-94°C в фосфорнокислых растворах, содержащих 24-31% P_2O_5 , 7-9% SO_3 и характерные для фосфоритов Коксу примеси. Установлено, что перекристаллизация в исследуемых условиях осуществляется по жидкофазному механизму. Предложена математическая модель процесса перекристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. На основе полученных экспериментальных данных определены технологические условия осуществления полугидратной стадии двухстадийного процесса в технологически приемлемое время (около 1 ч).

В четвертой главе приводятся исследования процесса получения ЭФК дигидратно-полугидратным способом из фосфоритов Коксу на лабораторной установке непрерывного действия. Экспериментально подтверждена правильность выбора основных технологических условий осуществления отдельных стадий двухстадийного процесса. Получаемая производственная кислота содержала 29,2-30,3% P_2O_5 , коэффициент извлечения в среднем составлял 98,6%, что не имеет мировых аналогов при переработке столь низкокачественного фосфатного сырья, как фосфориты Коксу (24,5% P_2O_5). Образующийся в дигидратно-полугидратном процессе фосфополугидрат характеризовался достаточно хорошими фильтрующими свойствами и низким содержанием технологических примесей.

В пятой главе представлены исследования вяжущих свойств фосфополугидрата, полученного в результате исследований, представленных в четвертой главе. Установлено, что после сушки и доизмельчения фосфополугидрата получается квалифицированное гипсовое вяжущее марки Г-10 Б Ш.

Шестая глава посвящена разработке технологической схемы производства ЭФК из фосфоритов Коксу дигидратно-полугидратным способом мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год и обоснованию основных направлений переработки образующегося в двухстадийном процессе

фосфополугидрата в целевые продукты. Приведены сравнительные данные основных показателей разработанного дигидратно-полугидратного процесса и его известных аналогов. Дано обоснование энерго- и ресурсосберегательных аспектов предлагаемой технологии, а также ее малоотходность.

Выводы по работе содержат 11 положений, которые в целом соответствуют основным полученным результатам.

Библиографический список содержит 175 отечественных и зарубежных литературных источников.

В приложениях приведены некоторые дополнительные результаты экспериментов и протоколы испытаний, подтверждающие практическую значимость работы.

Личный вклад автора заключается в постановке совместно с научным руководителем цели и задачи исследования, проведения экспериментальных исследований, обработке и обсуждении полученных экспериментальных данных, написании научных статей и подаче заявок на патентование.

Оценка **достоверности** результатов работы выявила, что они получены на сертифицированном оборудовании с применением современных физико-химических методов исследования (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия). Достоверность результатов и научная обоснованность выводов обеспечена также согласованностью отдельных результатов с данными, имеющимися в литературе и сходимостью результатов, полученных различными методами, апробацией на научных конференциях различного уровня.

Рукопись диссертации написана грамотным литературным языком, результаты экспериментов убедительно и аргументировано обсуждены с привлечением литературных источников.

Автореферат диссертации и публикации, в т.ч. в журналах, рекомендованных ВАК, правильно и в достаточной степени полно отвечают содержанию диссертации. По материалам диссертационной работы

опубликовано 7 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК, получен 1 евразийский патент на изобретение.

Результаты диссертационной работы Ряшко А.И. имеют конкретную практическую направленность и могут быть использованы при организации новых и модернизации существующих производств ЭФК на предприятиях отрасли: Балаковский филиал АО «Апатит», АО «Мелеузовские минеральные удобрения», ООО «ЕвроХим - Белореченские Минудобрения», Таразский филиал ТОО «Казфосфат» «Минеральные удобрения» и др.

Установленные теоретические закономерности и данные исследований, представленные в диссертации, могут быть использованы научными работниками, сотрудниками и аспирантами высших учебных заведений, научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий, занятых в области исследований технологии экстракционной фосфорной кислоты и гипсовых вяжущих.

Замечания по диссертационной работе:

1. По рис. 2.3. на стр 42. Указывается, что верхняя кривая представляет собой расчетную кривую. Неясно, по какому уравнению велся расчет. Если кривая показывает зависимость температуры метастабильного состояния от ионного отношения F^-/Al^{3+} , то почему в подрисуночной подписи указано, что для верхней кривой содержание F равно 0%? Чем объяснить наличие максимума в начале этой кривой?
2. На стр. 65 в разделе 3.4.1. автор утверждает, что *оптимальным с точки зрения длительности протекания процесса перекристаллизации являются концентрации SO_3 8,5% и P_2O_5 26,8%*. Непонятно, на основании каких данных сделан такой вывод (для более левой кривой длительность протекания процесса ниже). Что является критерием оптимизации в этой многофакторной задаче (зависимость и от содержания SO_3 , и от содержания P_2O_5 , и от температуры)? Непонятно,

почему далее влияние температуры исследуется только для указанного выше соотношения концентраций SO_3 и P_2O_5 .

3. Уравнения 3.3 – 3.5 в математической модели требуют пояснений с точки зрения анализа размерностей. Так, например в уравнении 3.3 в левой части – время (в мин.), а в правой части складываются члены с единицами измерения $^\circ\text{C}$ и $(^\circ\text{C})^2$.
4. Указанные на стр.92 в заключении главы 4 *оптимальные (?)* условия не совпадают с таковыми, указанными в главе 3.
5. Подавляющее количество библиографических источников, использованных в диссертации, относится к работам, выполненным до 2000 г.

Отмеченные недостатки не могут повлиять на общую положительную оценку диссертации, представляющую собой законченное научное исследование, характеризующееся научной новизной и имеющее практическую ценность.

Диссертационная работа Ряшко А.И. соответствует паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ – в частях формулы специальности: п. 1 «Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», п. 2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов», п. 3 «Способы и процессы защиты окружающей среды от выбросов производств неорганических продуктов, утилизация и обезвреживание неорганических производственных отходов».

Диссертационная работа Ряшко Андрея Ивановича «Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из

фосфоритов Коксу» является завершенной научно-квалификационной работой, полностью соответствующей требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Автор работы, Ряшко Андрей Иванович, несомненно заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

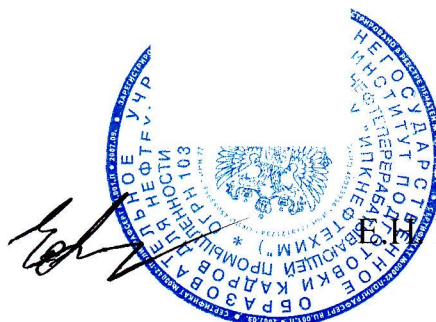
Ректор Негосударственного образовательного
частного учреждения дополнительного
профессионального образования «Институт
подготовки кадров для нефтехимической и
нефтеперерабатывающей промышленности»,
кандидат химических наук, профессор



М.Г. Беренгартен

25.11.2011

Подпись М.Г. Беренгартена заверяю
Ученый секретарь, профессор



Мещеркин

Адрес:

125493 г. Москва,

Кронштадтский бульвар, 19а

Тел.: +7 (495) 728-9787

e-mail: berengarten@mail.ru